

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-287465  
 (43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl. B41M 5/26  
 G11B 7/24

(21)Application number : 2001-021523

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC  
 YAMAMOTO CHEM INC

(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : MIHARA NORIHIKO  
 MURAYAMA SHUNSUKE  
 KOIKE MASASHI  
 NARA RYOSUKE

(30)Priority

Priority number : 2000023005 Priority date : 31.01.2000 Priority country : JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording medium, with which the photo reaction and photodeterioration at recording to and reproduction from an organic recording film with purple-blue laser such as laser in shorter wavelength of 430 nm or less, are suppressed and improved in their reliability and which makes a film quality of high density recording possible in a high density recording system, in which minute recording bits smaller than optical beams must be formed.

SOLUTION: This medium has a recording layer, which is mainly made of at least an organic coloring matter on a supporting substitute. The organic coloring matter has a first absorption peak value in a wavelength  $\lambda_1$  of 400 nm or less in the absorption spectrum of the organic coloring matter and a second absorption peak value on the longer wavelength side than the wavelength  $\lambda_1$  and further, in the descending slope on the longer wavelength side of an absorption band including the first peak value, a refraction index (n) and an absorption coefficient (k) of the said organic coloring matter satisfy the following relationships:  $n \geq 1.90$  and  $0.03 \leq k \leq 0.30$ .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-287465  
(P2001-287465A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 2 2 A
	5 2 2		5 3 5 G
	5 3 5		5 3 8 E
	5 3 8	B 4 1 M 5/26	Y
		審査請求 未請求 請求項の数 9	O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-21523(P2001-21523)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)

(31) 優先権主張番号 特願2000-23005(P2000-23005)

(32) 優先日 平成12年1月31日 (2000. 1. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区殿が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000179804

山本化成株式会社

大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

(72) 発明者 三原 紀彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 光学ビームよりも小さい細密記録ピットを形成せねばならない高密度記録系において、青紫色レーザーなどの430nm以下の短波長レーザーにより有機記録膜への記録及び再生時の光反応、光劣化を抑え、信頼性を向上させると共に、良質の高密度記録を可能ならしめる記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持基板上に少なくとも有機色素を主成分とする記録層を有してなり、該有機色素がその吸収スペクトルにおいて400nm以下の波長λ<sub>1</sub>に吸収の第1の極大値を有し、且つ該λ<sub>1</sub>よりも長波長側に吸収の第2の極大値を有し、さらに前記第1の極大値を含む吸収帯の長波長側の下降スロープにおいて、前記有機色素の屈折率(n)及び吸収係数(k)が以下の関係

$$n \geq 1.90$$

$$0.03 \leq k \leq 0.30$$

を満足する波長帯が存在することを特徴とする光記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基板上に少なくとも有機色素を主成分とする記録層を有してなり、該有機色素がその吸収スペクトルにおいて400nm以下の波長 $\lambda_1$ に吸収の第1の極大値を有し、且つ該 $\lambda_1$ よりも長波長側に吸収の第2の極大値を有し、さらに前記第1の極大値を含む吸収帯の長波長側の下降スロープにおいて、前記有機色素の屈折率(n)及び吸収係数(k)が以下の関係

$$n \geq 1.90$$

$$0.03 \leq k \leq 0.30$$

を満足する波長帯が存在することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記波長帯の中から選択される波長 $\lambda_0$ を記録レーザー波長とし、該 $\lambda_0$ が300nm～450nmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記第2の極大値が前記 $\lambda_0$ から100nm～400nm離れた長波長側にあることを特徴とする請求項2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記第2の極大値における前記有機色素の分子吸光係数( $\epsilon$ )が

$$\epsilon > 10 \text{ E} + 4 \quad \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

を満足することを特徴とする請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記有機色素が、フタロシアニン系、ボルフィリン系、アザボルフィリン系色素、キノン系の少なくとも1種から選択される請求項2乃至4のいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項6】 支持基板上に記録層と反射層とが順次形成され、記録再生が前記支持基板側から行われることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項7】 支持基板上に反射層と記録層が順次形成され、該記録層上に10～200 $\mu\text{m}$ 厚の光透過層とを有し、記録再生が該光透過層側から行われることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項8】 前記反射層は、銀又は銀合金からなることを特徴とする請求項6又は7に記載の光記録媒体。

【請求項9】 前記支持基板上に案内溝が形成されており、案内溝及び案内溝間のランド部の両方に前記記録層への記録領域が備えられたことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に波長430nm以下の短波長レーザーで記録を施す高密度記録可能な記録層を有する光情報記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 色素を記録層とし、且つ反射率を大きく

するために、記録層の上に反射層を設けた追記可能な光記録媒体は、例えば、Optical Data Storage 1989 Technical Digest Series Vol. 1, 45('89)に開示されて以来、記録層にシアニン系色素やフタロシアニン系色素を用いた追記型コンパクトディスク(Compact Disc Recordable: CDR)媒体として広く市場に供されている。これらの媒体は780nmの半導体レーザーで記録することができ、且つ、780nmの半導体レーザーを搭載し、市場に広く普及している市販のCDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーで再生できるという特徴を有している。

【0003】 又、最近では、CDよりも高密度でTV品質並の動画の記録・再生が可能な光記録媒体としては、発振波長635～660nmの赤色半導体レーザーで記録を施し、普及しつつある市販のDVDビデオプレーヤーやDVD-ROMプレーヤーで再生できる、片面4.7GB容量のDVD-R媒体が、市場に供給され始めている。該DVD-R媒体も、シアニン系色素、アゾ系色素などを記録層に用い、反射層を設けた積層構造を採用しており、0.6mm厚の基板を2枚貼り合わせたディスク構造を特徴としている。

【0004】 更に、1999年初頭から発振波長390～430nmの青紫色発光のGaIn系半導体レーザーが試供(日亜化学工業)されるに当たり、片面15GB以上の更なる高密度容量を有するHDTV(high definition television)放送並の画質で2時間程度の動画の記録が可能となる媒体(以下、HD-DVDR媒体と称す)の検討が始められている。この様な高密度容量を有するHD-DVDR媒体では、現行放送並の画質であれば6時間程度の録画も可能であるため、家庭用VTRに変わる新しい記録メディアとしても注目されている。すでに、相変化系の無機記録膜を用いた提案として、日経エレクトロニクス1999年9月6日号(No. 751)の117頁に技術概要が紹介されている。

【0005】 ところで、有機色素を記録層としたDVD-Rよりも高密度記録可能な媒体に関して、特開平10-302310号公報には、発振波長680nm以下のレーザーを用い、記録容量8GB以上の密度を達成したとの開示がある。該公報の提案では、10～177 $\mu\text{m}$ 厚さの光透過層越しに0.7以上の高開口数を有する対物レンズで680nm以下のレーザー光を収束することで、8GB以上の大容量記録を達成している。

【0006】 一方、400～500nmの青色領域で有機色素膜に記録を行う例として、特開平7-304256号公報、特開平7-304257号公報には、ボルフィリン系化合物の中心金属に配位する分子構造を側鎖に有する高分子と混合することで、該ボルフィリン系化合物のソーレー(Soret)帯を長波長側にシフトさせて、488nmのArレーザーに対応させると共に、スピニングによる成膜を可能ならしめて製造コストの

低減を図る提案が成されている。又、特開平4-78576号公報、特開平4-89279号公報などには、ポリエン系色素化合物を記録膜に適用し、400~500nm付近のレーザー光での記録が可能となるとの開示がある。尚、本発明者らの検討によれば、これらのポリエン系色素化合物は、光安定性が悪く、実用化にはクエンチャーのブレンド等の工夫が必要である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般に、記録容量の増大を図るには、より高密度に記録を行う必要があり、そのため、記録に使用する光学ビームを絞るための対物レンズの開口数を高め、光学系のレーザー波長をより短波長化することが必須となる。ところが、絞り込んだ光学ビームは回折限界でその最小のビーム径が定められる。

【0008】ところで、記録はビーム強度がある閾値を超えたところで成されるので、図3(a)に示すように、絞り込んだビームスポットよりも小さな記録ピットが得られる。この記録ピットの周囲はビームの強度ピークのすそ野にあたるが、より短波長化が進む現況では、記録ピットの周囲でも記録層の光化学反応を助長し、殊に、前述の青紫色レーザーの波長領域では、有機化合物の光化学反応が容易に生じる波長領域となるため、記録時にはピットエッジが劣化し、信号特性が悪化するという問題がある。すなわち、図3(b)に示すように、本来矩形波に対応して形成せねばならない記録情報(図3(b)の実線)が、ピットエッジの劣化によりブロードな波形(図3(b)の波線部)となってしまう。又、記録時と同一の青紫色レーザー波長で再生を行うと、再生光のような微弱な光照射でも光反応が促進され、再生の度に劣化が進むという問題もあり、前記特開平7-304256号公報、特開平7-304257号公報等でも、記録光と再生光とを異なる波長、実質的には、再生光を記録光よりも長波長とする対策を講じなければならなくなり、結果として、十分な高密度化の要求に応えられないのが現状である。又、記録波長と再生波長を異ならしめることは、記録装置と再生装置を個別に用意するか、1つの装置に2つの光学系及びその制御系を設けなければならず、光記録媒体としての用途が限定されたり、装置の大型化、コストの増大を招き、汎用性に乏しいものとなってしまう。また、従来、CDRなどの光記録媒体においては、有機色素膜の融点、昇華点、相転移点或いは熱分解点などの物性上の明確な熱的閾値を境に記録のオン・オフが成されてきたものに対し、青紫色レーザー励起による光劣化モードの介在は、このコントラストを曖昧にし、とりわけ光学ビームよりも小さい細密記録ピットを形成せねばならない高密度記録系においては、著しく記録信号品質を損なう懸念があった。

【0009】そこで、本発明では、光学ビームよりも小さい細密記録ピットを形成せねばならない高密度記録系において、青紫色レーザーなどの430nm以下の短波

長レーザーにより有機記録膜への記録及び再生時の光反応、光劣化を抑え、信頼性を向上させると共に、良質の高密度記録を可能ならしめる記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、記録膜を構成する有機色素分子が、記録再生波長よりも長波長側に適度に鋭い強度の吸収帯を有せば、その長波長側の吸収帯が過剰な色素分子の励起エネルギーを緩和し得るレベルとして機能し、結果、光劣化を促進するような光反応を抑えることが可能となり、媒体信頼性が著しく向上し得ることを見出し本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明は、支持基板上に少なくとも有機色素を主成分とする記録層を有してなり、該有機色素がその吸収スペクトルにおいて400nm以下の波長 $\lambda_1$ に吸収の第1の極大値を有し、且つ該 $\lambda_1$ よりも長波長側に吸収の第2の極大値を有し、さらに前記第1の極大値を含む吸収帯の長波長側の下降スロープにおいて、前記有機色素の屈折率(n)及び吸収係数(k)が以下の関係

$$n \geq 1.90$$

$$0.03 \leq k \leq 0.30$$

を満足する波長帯が存在することを特徴とする光記録媒体である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体の記録層を構成する有機色素において、前記第2の極大値を有する吸収波長帯は、エネルギー緩和レベルとして機能する。これは、従来、特開平10-340480号公報、特開平11-208118号公報、更には、特開平10-235999号公報等で開示されてきたような高励起状態の緩和促進を長波長側に吸収もしくはエネルギー緩和準位を有すクエンチャー等のブレンド手法、つまり分子間の相互作用の利用とは根本的に異なり、単一分子内での高速な励起エネルギー緩和を可能とするため、効率よく光反応起因の劣化過程を抑制することが可能となる。又、概して、クエンチャー等の添加により損なわれてきた記録特性とのトレードオフに考慮する必要がなくなり、更に記録と再生とを同一の短波長レーザーにより行うことが可能となることから、高密度化に寄与する効果が大きい。

【0013】以下、本発明の実施の形態について述べる。尚、以下の説明では、光記録媒体として、光ディスクであって、支持基板上に例えば案内溝と、この案内溝上に反射膜と有機色素を主成分とする記録層を有し、波長300~450nmの紫外・青紫色レーザー光を照射して信号の記録再生を行う媒体に関して説明するが、本発明の光記録媒体は、この様な形状や構成に限定されるものではなく、カード状、シート状等その他各種の形状

のもの、又、反射層を有さないもの、更に将来開発されるであろうより短波長のレーザーでの記録再生にも適用し得るものである。

【0014】本発明を光ディスクに適用した例として、図1に示すような、基板1、記録層2、反射層3及び保護層4がこの順で積層され、更に接着層を兼ねる保護層4上にダミー基板5を貼り合わせたものが挙げられる。もちろん、基板5の無い構成であっても良く、基板1と記録層2の間、記録層2と反射層3の間、反射層3と保護層4との間、保護層4とダミー基板5との間に、他の層が存在していても良い。図1の光ディスクにおいては、基板1側から記録再生が行われる。

【0015】又、別の実施形態として、特開平10-302310号公報に開示の構成、例えば、図2に示すように、案内溝の形成された支持基板1'上に、反射層3'、有機色素を主成分とする記録層2'がこの順で成膜され、この記録層2'上に任意に形成される透明保護層4'を介して光透過層5'が形成され、情報の記録及び再生は、光透過層5'側から実施される。尚、逆に光透過層5'側に案内溝を形成し、その上に透明保護層4'、記録層2'、反射層3'を積層し、支持基板1'と貼り合わせる構成としても良い。

【0016】支持基板の材質としては、図1に示すように基板1を通じて青紫色レーザーの照射が行われる場合も加味すると、例えば、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料などの透明な材料が利用される。一方、図2に示す構成のように、基板1'とは逆の光透過層5'側からレーザー照射が行われる場合、基板の材質としては光学的諸要件を満たす必要はなく、より広範な材料から選択することができる。基板に要求される機械的特性、また基板生産性の観点からは、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂等の射出成型或いはキャスト成型可能な材料が好ましい。

【0017】これらの基板の表層には、サブミクロンオーダーの案内溝及び／又はプレピットが螺旋状又は同心円上に形成されていても良い。これら案内溝及びプレピットは、基板形成時に付与されているのが好ましく、スタンパー原盤を用いての射出成型や、フォトリソを用いた熱転写法により付与することができる。尚、図2における光透過層5'に案内溝及び／又はプレピットを形成しても良く、付与する場合も同様の方法を適用できる。案内溝のピッチ及び深さは、DVDよりも高密度記録を行うHD-DVDRの場合、ピッチとして0.25～0.80μm、深さとして20～150nmの範囲から選択するのが好ましい。

【0018】本発明の光記録媒体における記録層の構成材料としては、着目のレーザー波長域で十分な吸収を有し、所定のエネルギーを有するレーザー光の照射により

光・熱変換を伴って、物理的・化学的な変化、変質、分解して屈折率変化又は／及び形状変化が生じる材料が選択される。特に、記録層の主成分となる有機色素としては、記録再生波長における複素屈折率 $=n+ik$ としたときの屈折率( $n$ )と吸収係数( $k$ )との良好な光学定数バランスを有することが、記録感度、高反射率、記録振幅(変調度)、波形歪みの観点から重要となる。すなわち本発明では、有機色素の光吸収スペクトルにおける第1の極大値を含む吸収帯の長波長側の下降スロープにおいて、前記有機色素の屈折率( $n$ )及び吸収係数( $k$ )が以下の関係：

$$n \geq 1.90$$

$$0.03 \leq k \leq 0.30$$

を満足する波長帯が存在することが好ましく、

$$n \geq 2.00,$$

$$0.03 \leq k \leq 0.30$$

がより好ましい。そしてこの波長帯に含まれる波長のいづれかを $\lambda_0$ として、該 $\lambda_0$ を記録波長とすればよい。逆に言えば、この様な波長帯が、記録光として実用的なレーザー波長 $\lambda_0$ を含むような光スペクトルを備えればよい。更にこの記録波長となる $\lambda_0$ は紫外域において発光可能なレーザーの適用が想定され、300nm～450nmの範囲にあることが好ましい。当該範囲における安定光源としてはGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>系半導体レーザーや、XeClエキシマーレーザー、HeCdレーザー、YAGレーザー(3倍波)などが適用される。レーザーの安定性とシステムへの組み込み加工性を鑑みたときにはGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>系半導体レーザーが最良であり、その安定な発光帯となる390nm～430nmの範囲から $\lambda_0$ を選択することがより好ましい。ここで、屈折率が小さい場合には、記録変調度が獲得しづらくなる。一方、吸収係数が小さいと記録感度が確保できず、逆に大きすぎると吸収が大きくなり、熱の発生が大きくなりすぎて、熱干渉によるビット形状の歪みを回避できない。更に本発明の特徴とするところは、該記録(再生)に使用するレーザー波長 $\lambda_0$ の長波長側に、該レーザー照射時の光反応による励起時の余剰エネルギーを緩和し得るレベルとして機能する吸収帯を有機色素が有することである。

【0019】すなわち、記録時の記録ピットの周辺領域(ビームスポット)及び再生時の照射領域においては、記録層の熱変化しない閾値未満の照射エネルギーではあるが、使用する波長 $\lambda_0$ のレーザーは有機色素のエネルギー準位を光反応が起こる励起レベルまで高めてしまう。ところが驚くべきことに、該波長 $\lambda_0$ の長波長側に適度に鋭い吸収帯を有していると、この吸収帯に対応するエネルギーレベルにエネルギーがシフトし、有機色素のエネルギー準位が励起レベルまで高められることを抑制し得ることを見出した。この様な吸収帯にある第2の極大値をとる波長( $\lambda_2$ )は、例えば記録波長 $\lambda_0$ として390～430nmの青紫色レーザーの場合、波長 $\lambda$

10

20

30

40

50

0より100nm～400nm離れた長波長側に存在していることでより良好な緩和レベルとしての作用の確保が可能である。又その際、該第2の極大値における有機色素の分子吸光係数( $\epsilon$ )が

$$\epsilon > 10E+4 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

を満足するものであることが好ましい。そして本発明の光記録媒体は、300nm～450nmの範囲の波長で、更に好ましくは390～430nmの範囲で記録することが好ましい。

【0020】この様な条件を満足する最適な有機色素としては、フタロシアニン、ジフタロシアニン、サブフタロシアニン、ポルフィリン、テトラアザポルフィリン、トリアザポルフィリン、ジアザポルフィリン、モノアザポルフィリン、低対称ポルフィラジンなどの金属錯体や、ナフトキノ、アントラキノ、ヘテロ原子内在のヘテロキノイド、及びこれらの中の2種以上からなる混合物の中から見出すことができる。光学バランス上、良質な耐光性を有するものとして、フタロシアニン系色素、サブフタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、又は、テトラアザポルフィリン、ジアザポルフィリン、モノアザポルフィリン、低対称ポルフィラジン等のアザポルフィリン系色素、ナフトキノ、アントラキノ等のキノ系色素及びこれらの中の2種以上からなる混合物が好ましく、とりわけ、フタロシアニン系色素、テトラアザポルフィリン、モノアザポルフィリン、ジアザポルフィリン、そして低対称ポルフィラジン及びこれらの中の2種以上からなる混合物が好ましい。例えばテトラアザポルフィリンとジアザポルフィリンもしくはモノアザポルフィリンを混合することにより400nm近傍の波長で $n \geq 1.9$ を実現することができる。これらの化合物群においては、特に、フタロシアニン系、アザポルフィリン系、ポルフィリン系色素においては、通常、400nm以下の紫外線領域にソーレー帯を有し、このソーレー帯から400nm以内の長波長側にQバンド等で代表される明確な極大値を有する吸収帯(エネルギーレベル)が見られる。このソーレー帯の裾野における吸収係数( $k$ )と屈折率( $n$ )を記録波長 $\lambda_0$ において前記条件を満たすようにフィッティングさせ、Qバンドで代表される長波長側の吸収帯における第2の極大値をとる波長 $\lambda_2$ が記録波長 $\lambda_0$ から長波長側に100nm以上のエネルギーギャップを有し、適度に鋭い強度、例えば、該第2の極大値として分子吸光係数( $\epsilon$ )が

$$\epsilon > 10E+4 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

を満足している化合物を選択することで、該第2の極大値が属する吸収帯が光エネルギー緩和レベルとして機能し、光反応による記録層の劣化を抑制し得るものである。エネルギーギャップが小さいと、エネルギー緩和レベルが不十分となる場合がある。エネルギーギャップが大きい場合には、迅速なエネルギー緩和がなし得ず、光劣化が進行してしまう場合がある。好ましくは、100

～250nmに相当するエネルギーギャップであることが望ましい。このとき、当該有機色素分子の励起状態の性質に関し、第一励起1重項(この場合にはQ帯)の上の準位(この場合にはソーレー帯)に電子的に励起しても最低励起1重項準位への迅速な緩和がおきることは、第一励起準位からの発光(蛍光)の存在で裏打ちされる。即ち、高準位への励起エネルギーは、即座に最低準位まで緩和していることは確認することは高精度の発光スペクトル分光法により可能である。特に、この種の検証は既に溶液系では先行してなされており、例えば、多くのフタロシアニン類はソーレー帯への光励起に対しQ帯吸収のすぐ長波長側に蛍光が確認されているし、幾つかのポルフィリン系化合物でも同様の観測がなされてきている。

【0021】この様にして選択される有機色素の基本分子の母核には、各種の置換基修飾が成されていても良く、それにより波長フィッティング、色素の溶解性などの加工性改善などが成される。これらの材料は、通常、適切な溶媒に溶解又は分散させてスピンコート法、スプレー法等で塗布し、乾燥させることで成膜することができる。又、より高密度の記録を目的に、支持基板或いは光透過層に形成される案内溝の溝間(ランド部)、溝内(グループ部)双方への記録(ランド・グループ記録)に対しては、グループ、ランド双方への色素膜厚の均一制御を達成する必要上、真空蒸着法、スパッタ法、分子線ビーム(MBE)法などの方法が適用される。案内溝内(グループ部)及び案内溝間(ランド部)の双方に記録領域を備えるためには、案内溝深さの半分の深さで測定した案内溝幅と案内溝間隔の比率を0.8～1.2の範囲にする、あるいは案内溝内及び案内溝間の双方に例えばセクター管理用のプレビットを形成する、などの方法がある。

【0022】記録層膜厚は、30～200nmの範囲で形成されるのが好ましい。更に好ましくは、50～150nmである。熱干渉を抑えるためには、高屈折率を確保して極力薄膜化させることが望ましい。

【0023】本発明の光記録媒体においては、前述の図1及び図2に示したように、記録層に隣接して反射層を設けるのが望ましい。反射層の材料としては、金、銀、アルミニウム、白金、銅などの金属や、これらを含む合金が挙げられる。尚、対応のレーザー波長が390～430nmの青紫色の場合には、銀、アルミニウム及びそれらを含む合金がコスト面、光学特性面から望ましく、とりわけ、銀及びその合金、特に耐久性も加味すれば、銀とTi、Pd、Cu等との合金系が好ましい。反射層の膜厚は、通常、20～120nmであり、好ましくは20～80nmである。反射層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などが適応できる。

【0024】図1の構成では、該反射層上に紫外線硬化

樹脂、熱硬化性樹脂、2液混合硬化樹脂、室温硬化型樹脂などの有機材料を、例えばスピンコートして保護層を形成する。更に図1に示したように、従来のDVDR同様に、該保護層の上にダミー基板を貼り合わせても良く、又、記録層を設けた基板を対向して貼り合わせても良い。

【0025】又、図2に示すような構造の場合も、案内溝（プレグループ）などの形成された基板上に反射層、記録層を順次形成し、記録層の上に紫外線硬化樹脂を塗布、延伸後、UV照射により硬化させて光透過層を形成する。又、該光透過層を別途均一な厚みのフィルム状に形成しておき、紫外線硬化樹脂などからなる接着層を介して貼り合わせることもできる。光透過層、接着層を記録層上に形成する場合、紫外線硬化樹脂中に有機色素が溶け出すことを回避するため、有機色素とこれらの層との間に透明保護層を形成することが有効である。この透明保護層は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MgF}_2$ 等の酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物及びこれらの混合物から選択される透明材料により形成される。更にこの構成の光記録媒体においては、射出成型或いはキャスト法により厚さ10～200 $\mu\text{m}$ のスタンパー熱転写による案内溝が形成された、例えば、ポリカーボネートからなるシートを光透過層として用い、その上に有機色素からなる記録層と反射層とをこの順で成膜し、更に基板を貼り合わせた構成としても良い。

【0026】これらの媒体の評価には、現在入手可能な青紫色レーザーチップ（日亜化学工業製）を有する光ヘッドを搭載したシバソク製、或いはパルステック工業製ディスクテスターを用いることができる。

【0027】

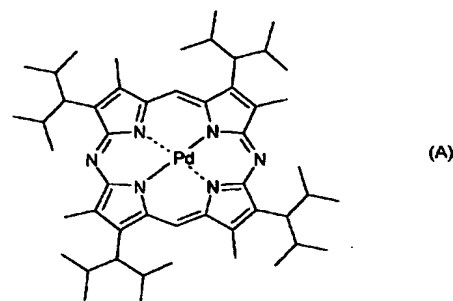
【実施例】以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

ピッチ0.55 $\mu\text{m}$ 、溝深100nm、溝幅0.2 $\mu\text{m}$ のグループ形状を有したスタンパー原盤から射出成型法により厚さ0.6mm、外径120mm寸法でポリカーボネート基板を作製した。転写状況は原子間力顕微鏡（AFM）で確認し、該基板上に記録層として下記式（A）で表されるジアザボルフィリン色素を、エチルシクロヘキサン溶液（20g/l）からスピンコート法で、グループ上に乾燥膜厚として100nmになるよう成膜した。該化合物の成膜状態での吸収スペクトルを図4に示す。光学解析により求めた該記録層の屈折率、及び吸収係数は400nmにおいて $n=2.11$ 、 $k=0.07$ であった。又、当該色素膜は、記録波長（403nm： $\lambda_0$ ）よりも長波長側である590nm（ $\lambda_2$ ）に分子吸光係数 $\epsilon=1.3\text{E}+5\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の極大値を持つ吸収を有していた。

【0029】

【化1】



【0030】続いて、この記録層上に厚さ80nmの銀反射層をスパッタ法により成膜し、次いで、この反射層上にUV硬化樹脂「SD17」（大日本インキ製）をスピンコート法で約5 $\mu\text{m}$ の厚みに成膜し、その上にUV接着剤を塗布して厚み0.6mmのダミー基板（ポリカーボネート製）を貼り合わせ、DVDと同一外形の光記録媒体を作製した。

【0031】この記録媒体をパルステック工業社製青紫色レーザー搭載テスターで、ポリカーボネート基板を通してグループに最短ビット長=0.25 $\mu\text{m}$ に対応させた単純繰り返し信号を波長403nm、 $\text{NA}=0.65$ 、線速度=7m/sの条件で記録した。記録パワー=7mWで2ndハーモニックレベルが極小となり、同一ピックアップで該記録部を再生したところ（再生パワー=0.5mW）、CN比=46dBが確認された。更にこの光ディスクを4万ルクスのXeアーク灯で50℃、100時間照射した後の信号レベルを評価した。その結果、試験後も良好なCN比で記録ビットが再生できることを確認した。

【0032】実施例2

基板のグループピッチ0.74 $\mu\text{m}$ 、溝深100nm、溝幅0.35 $\mu\text{m}$ のグループ形状を有したスタンパー原盤から射出成型法により厚さ0.6mm、外径120mm寸法でポリカーボネート基板を作製した。該基板上に実施例1で用いた式（A）のジアザボルフィリン色素を真空蒸着法により厚さ80nmに成膜した。その後、実施例1と同様に銀反射層及びSD17層を形成し、厚み0.6mmのダミー基板を貼り合わせた。

【0033】この記録媒体を実施例1で使用したテスターを用いてポリカーボネート基板を通してランド及びグループ双方に記録を施した。線速度7m/sで線密度0.25 $\mu\text{m}$ の最短ビットが、記録パワー6mWでランド部=47dB、グループ部=47dBのCN比にて観測された。

【0034】実施例3

ピッチ0.55 $\mu\text{m}$ 、溝深100nm、溝幅0.27 $\mu\text{m}$ のグループ形状を有したスタンパー原盤から熱転写法により形成した厚さ1.2mmのアクリル2P基板上

に、AgPdCu合金からなる反射層を50nm厚にスパッタ法で形成し、その上に実施例1で用いた式(A)のジアザポルフィリン色素を真空蒸着法により厚み80nmに成膜した。その上に、SiO<sub>2</sub>透明層を厚み2nmにスパッタ法で形成し、更にその上にUV接着剤を塗布し、厚み100μmのポリカーネート製薄型シートを貼り付けた。

【0035】該媒体を薄型シート側から、波長403nm、NA=0.80の2枚組レンズで集光し、記録ピットをランド及びグルーブ双方に形成した。線速度=7m/sで、線密度0.25μmの最短ピットが、記録パワー=6mWでランド部=46dB、グルーブ部=48dBのCN比にて観測された。

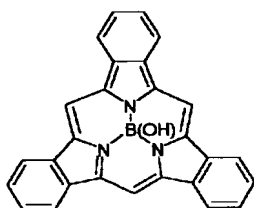
【0036】実施例1と同様の耐光加速試験を実施したが、ランド部、グルーブ部共に良好な記録品位を確保することができた。

#### 【0037】実施例4

実施例1において、記録層の有機色素を下記式(B)のサブファタロシアニン色素に代えた以外は同様にして光ディスクを作製した。該有機色素の成膜状態での吸収スペクトルを図5に示す。波長304nmに吸収極大:λ<sub>1</sub>を有し、これよりも長波長側である561nm:λ<sub>2</sub>にモル吸光係数ε=1.7E+5cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>の極大値を持つ吸収を有していた。当該色素膜の光学定数を求めたところ、屈折率(n)及び減衰係数(k)は、340nmにおいてn=1.95、k=0.17であった。この記録膜に、HeCdレーザーを用いレーザー顕微鏡の光学系を介して記録を施したところ良好なピットの形成が確認され、紫外レーザーを用いる際に記録膜として有望なことが示された。

【0038】

【化2】



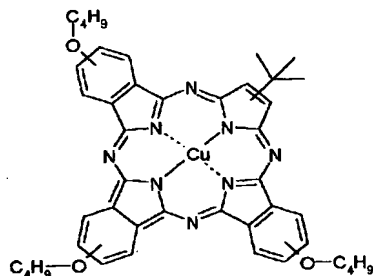
(B)

#### 【0039】実施例5

実施例2において、記録層の有機色素を下記式(C)のトリ-tert-ブトキシベンゾポルフィラジン色素に代えた以外は同様にして光ディスクを作製した。当該色素膜は、波長355nmに吸収極大:λ<sub>1</sub>を有し、これよりも長波長側である波長675nmにε>10E+4cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>の強い吸収ピークを有していた。この記録媒体に実施例1で用いたと同様のテスターを用いてランド及びグルーブ双方に記録を施した。ランド、グルーブ部ともに40dB以上の良好な記録が確認できた。

【0040】

【化3】



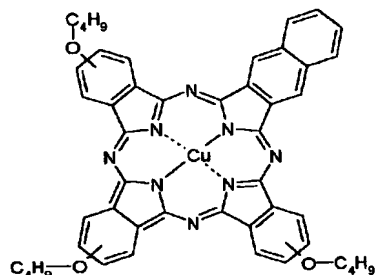
(C)

#### 【0041】実施例6

実施例2において、記録層の有機色素を下記式(D)のトリ-tert-ブトキシベンゾモノナフタロポルフィラジン色素に代えた以外は同様にして光ディスクを作製した。当該色素膜は、波長340nmに吸収極大:λ<sub>1</sub>を有し、これよりも長波長側である波長690nmにε>10E+4cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>の強い吸収ピークを有していた。この記録媒体に実施例1で用いたと同様のテスターを用いてランド及びグルーブ双方に記録を施した。ランド、グルーブ部ともに40dB以上の良好な記録が確認できた。

【0042】

【化4】



(D)

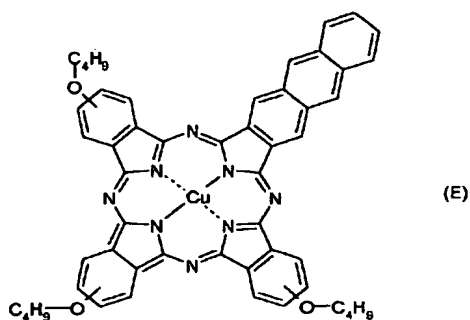
#### 【0043】実施例7

実施例2において、記録層の有機色素を下記式(E)のトリ-tert-ブトキシベンゾモノアンソラポルフィラジン色素に代えた以外は同様にして光ディスクを作製した。当該色素膜は、波長350nmに吸収極大:λ<sub>1</sub>を有し、これよりも長波長側である波長700nmにε>10E+4cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>の強い吸収ピークを有していた。この記録媒体に実施例1で用いたと同様のテスターを用いてランド及びグルーブ双方に記録を施した。ランド、グルーブ部ともに40dB以上の良好な記録が確認できた。

【0044】

【化5】





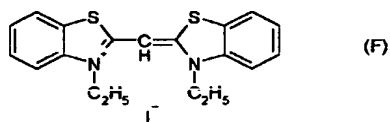
## 【0045】比較例1

実施例1において、記録層の有機色素を下記式(F)のシアニン色素(Aldrich Chemical社製、「39041-0」)に代えた以外は同様にして光ディスクを作製した。該有機色素の成膜状態での吸収スペクトルを図6に示す。

【0046】該光ディスクに対して、実施例1と同様に信号記録を行った。その後、同様の装置で再生を試みたが、再生光でビットが潰れ、記録部位の信頼性は十分ではなかった。

## 【0047】

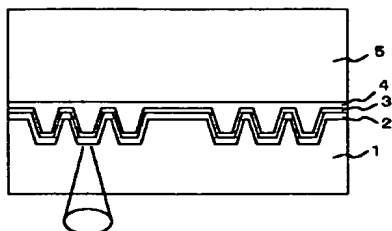
## 【化6】



## 【0048】

【発明の効果】本発明では、記録層に、その吸収スペクトルにおいて400nm以下の波長λ1に吸収の第1の極大値を有し、且つ該λ1よりも長波長側に吸収の第2

【図1】



の極大値を有する有機色素を使用し、該第2の極大値が属する吸収帯がエネルギー緩和レベルとして機能することにより、波長430nm以下、特に波長390~430nmの青紫色レーザーでの記録が良好に行われ、又、同波長における再生に対しても、耐光性及び保存寿命に優れる汎用性の高い、高密度記録可能な光記録媒体が提供でき、青紫色レーザー対応の15GB以上の高容量を有するHD-DVDRの実用化に対応できるものである。

## 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一実施形態に係る概略断面面図である。

【図2】本発明の光記録媒体の他の実施形態に係る概略断面面図である。

【図3】本発明の課題を説明する概念図である。

【図4】実施例1で使用した有機色素の膜状態での吸収スペクトルである。

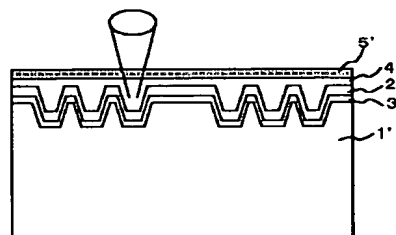
【図5】実施例4で使用した有機色素の膜状態での吸収スペクトルである。

20 【図6】比較例1で使用した有機色素の膜状態での吸収スペクトルである。

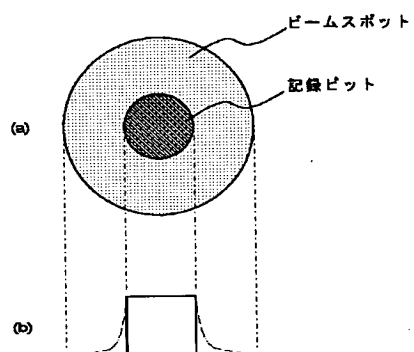
## 【符号の説明】

- 1 支持基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 5 ダミー基板
- 1' 支持基板
- 2' 記録層
- 3' 反射層
- 4' 透明保護層
- 5' 光透過層

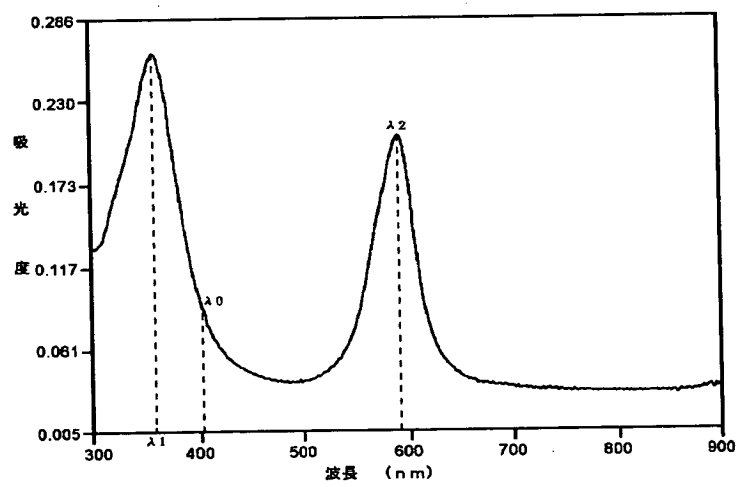
【図2】



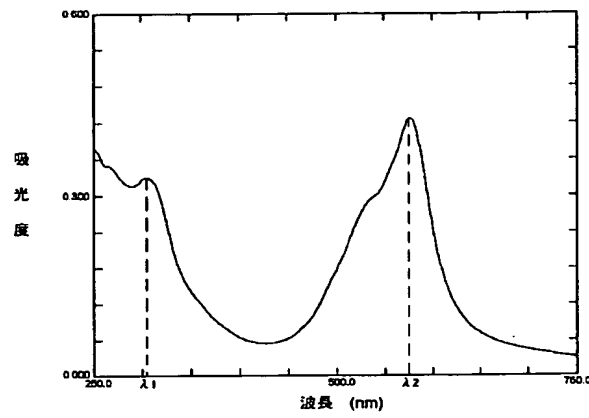
【図3】



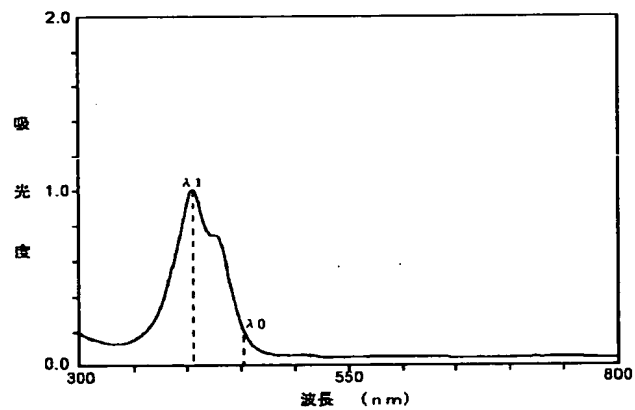
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 俊介  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72)発明者 小池 正士  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

(72)発明者 奈良 亮介  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内

